

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012626214

WPI Acc No: 1999-432318/199937

XRAM Acc No: C99-127640

XRPX Acc No: N99-321891

**Photoconductive thin film for a photo-voltaic device**

Patent Assignee: CANON KK (CANO )

Inventor: TOSHIMITSU K; KARIYA T

Number of Countries: 028 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 936681	A2	19990818	EP 99103051	A	19990216	199937 B
CN 1228617	A	19990915	CN 99102941	A	19990215	200001
JP 11317538	A	19991116	JP 9933643	A	19990212	200005
US 6215061	B1	20010410	US 99250246	A	19990216	200122

Priority Applications (No Type Date): JP 9833454 A 19980217

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 936681 A2 E 35 H01L-031/0376

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT  
LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

CN 1228617 A H01L-031/02

JP 11317538 A 19 H01L-031/04

US 6215061 B1 H01L-031/00

Abstract (Basic): EP 936681 A2

NOVELTY - Photoconductive thin film for a photovoltaic device has low Urbach energy and comprises hydrogen and silicon grains of columnar shape.

DETAILED DESCRIPTION - A photoconductive thin film formed on a substrate contains hydrogen and silicon grains, the grains being columnar in shape and the film having an Urbach energy of 60meV or below as measured by the constant photocurrent method. In a preferred film, the hydrogen content C1 atom% due to Si-H bonds and the hydrogen content C2 atom% due to Si-H<sub>2</sub> bonds has the relations C1/C2 at least 0.8 and C1 + C2=3-8 atom%. The film is preferably formed by plasma CVD.

USE - In a photovoltaic device, such as a solar cell, as the i-layer in a p-i-n structure, or the p- layer in a p+ p- n+ structure, or the n- layer in a p+ n- n+ structure. (claimed).

ADVANTAGE - The thin film is free of light degradation and has superior photoconductivity and provides a photovoltaic device having superior temperature characteristics and long-term stability.

pp; 35 DwgNo 0/14

Title Terms: PHOTOCONDUCTIVE; THIN; FILM; PHOTO; VOLTAIC; DEVICE

Derwent Class: L03; U12; X15

International Patent Class (Main): H01L-031/00; H01L-031/02; H01L-031/0376; H01L-031/04

International Patent Class (Additional): H01L-021/205; H01L-031/0236;

H01L-031/036; H01L-031/075; H01L-031/20

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): L04-E05D

Manual Codes (EPI/S-X): U12-A02A2F; X15-A02A

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-317538

(43) 公開日 平成11年(1999)11月16日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 31/04  
21/205

H 0 1 L 31/04  
21/205

B

審査請求 未請求 請求項の数45 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平11-33643

(22) 出願日 平成11年(1999) 2 月12日

(31) 優先権主張番号 特願平10-33454

(32) 優先日 平10(1998) 2 月17日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号

(72) 発明者 狩谷 俊光

東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号 キヤ  
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡辺 敬介 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 光導電性薄膜および光起電力素子

(57) 【要約】

【課題】 光劣化がなく、光導電特性に優れた光導電性薄膜、および温度特性および長期安定性に優れた光起電力素子を提供する。

【解決手段】 基板上に形成され、水素と微結晶シリコンとを含有する光導電性薄膜であり、一定光電流法 (C P M) で測定したアーバックエネルギー ( $E_a$ ) が 6 0 m e V 以下である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に形成され、少なくともシリコンからなる結晶粒と水素を有する光導電性薄膜において、前記結晶粒の形状が柱状であり、一定光電流法(CPM)で測定したアーバックエネルギー( $E_0$ )が60meV以下であることを特徴とする光導電性薄膜。

【請求項2】 前記アーバックエネルギー( $E_0$ )がフォトンエネルギー1.0eVの近傍0.9~1.1eVにおけるものであることを特徴とする請求項1に記載の光導電性薄膜。

【請求項3】 前記光導電性薄膜中のSi-H結合による水素含有量 $C_1$ (atom%)とSi-H<sub>2</sub>による水素含有量 $C_2$ (atom%)の関係が、 $C_1/C_2 \geq 0.8$ かつ $3 \leq C_1 + C_2 \leq 8$ (atom%)であることを特徴とする請求項1又は2に記載の光導電性薄膜。

【請求項4】 前記結晶粒の長手方向と前記基板表面の法線方向とのなす角度が8°以下であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の光導電性薄膜。

【請求項5】 前記光導電性薄膜のX線回折ピークのうちシリコンの(220)ピークから計算される前記結晶粒の平均粒径が、20nm以上200nm以下であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の光導電性薄膜。

【請求項6】 前記光導電性薄膜は非晶質シリコンを有しており、前記光導電性薄膜全体に対する前記結晶粒の体積率Rが、 $R \geq 0.5$ であることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の光導電性薄膜。

【請求項7】 前記光導電性薄膜中のSi-H結合による水素含有量 $C_1$ が、2atom%以上6atom%以下であることを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載の光導電性薄膜。

【請求項8】 周波数が50MHz以上900MHz以下の電磁波を用いたプラズマCVD法を用いて、シリコン含有ガスおよび水素ガスを使用し、10mTorr以上500mTorr以下の圧力のもとで、基板電極間距離が10mm以上50mm以下とし、200℃以上600℃以下の基板温度で形成されることを特徴とする請求項1~7のいずれかに記載の光導電性薄膜。

【請求項9】 基板上に形成され、少なくともシリコンからなる結晶粒と水素を有する光導電性薄膜において、一定光電流法(CPM)で測定したアーバックエネルギー( $E_0$ )が60meV以下であって、前記光導電性薄膜中のSi-H結合による水素含有量 $C_1$ (atom%)とSi-H<sub>2</sub>による水素含有量 $C_2$ (atom%)の関係が $C_1/C_2 \geq 0.8$ かつ $3 \leq C_1 + C_2 \leq 8$ (atom%)であることを特徴とする光導電性薄膜。

【請求項10】 前記アーバックエネルギー( $E_0$ )がフォトンエネルギー1.0eVの近傍0.9~1.1eVにおけるものであることを特徴とする請求項9に記載

の光導電性薄膜。

【請求項11】 前記結晶粒の形状は柱状であり、該結晶粒の長手方向と前記基板表面の法線方向とのなす角度が8°以下であることを特徴とする請求項9又は10に記載の光導電性薄膜。

【請求項12】 前記光導電性薄膜のX線回折ピークのうちシリコンの(220)ピークから計算される前記結晶粒の平均粒径が、20nm以上200nm以下であることを特徴とする請求項9~11のいずれかに記載の光導電性薄膜。

【請求項13】 前記光導電性薄膜は非晶質シリコンを有しており、前記光導電性薄膜全体に対する前記結晶粒の体積率Rが、 $R \geq 0.5$ であることを特徴とする請求項9~12のいずれかに記載の光導電性薄膜。

【請求項14】 前記光導電性薄膜中のSi-H結合による水素含有量 $C_1$ が2atom%以上6atom%以下であることを特徴とする請求項9~13のいずれかに記載の光導電性薄膜。

【請求項15】 周波数が50MHz以上900MHz以下の電磁波を用いたプラズマCVD法を用いて、シリコン含有ガスおよび水素ガスを使用し、10mTorr以上500mTorr以下の圧力のもとで、基板電極間距離が10mm以上50mm以下とし、200℃以上600℃以下の基板温度で形成されることを特徴とする請求項9~14のいずれかに記載の光導電性薄膜。

【請求項16】 基板上に、少なくとも裏面反射層、光起電力を発生するpin接合層、および透明導電層を順次積層することにより形成される光起電力素子において、請求項1~15のいずれかに記載の光導電性薄膜が、前記pin接合層を構成するi層であることを特徴とする光起電力素子。

【請求項17】 前記i層の膜厚が、0.5μm以上3μm以下であることを特徴とする請求項16に記載の光起電力素子。

【請求項18】 前記pin接合層を構成するi層の下地となる高ドーパ層が、シリコンからなる結晶粒と水素とを含有する非単結晶シリコン系薄膜であることを特徴とする請求項16又は17に記載の光起電力素子。

【請求項19】 前記pin接合層と前記透明導電層との間に、別のpin接合層Aを有しており、該pin接合層Aを構成するi層Aが水素を有する非晶質シリコン系薄膜又は水素を含有する非晶質シリコンカーバイド薄膜からなることを特徴とする請求項16~18のいずれかに記載の光起電力素子。

【請求項20】 前記i層Aの膜厚が、0.1μm以上0.4μm以下であることを特徴とする請求項19に記載の光起電力素子。

【請求項21】 前記裏面反射層の主構成元素が、銀、銅、銅マグネシウム、又はアルミニウムであることを特

微とする請求項16～20のいずれかに記載の光起電力素子。

【請求項22】 前記透明導電層が、スパッタリング法で形成されたITOからなることを特徴とする請求項16～21のいずれかに記載の光起電力素子。

【請求項23】 前記pin接合層と前記裏面反射層との間に、ZnO、SnO<sub>2</sub>からなる裏面透明導電層を有することを特徴とする請求項16～22のいずれかに記載の光起電力素子。

【請求項24】 前記裏面透明導電層は、表面粗さRaが0.1μm以上5μm以下であるテクスチャー構造をなすことを特徴とする請求項23に記載の光起電力素子。

【請求項25】 前記透明導電層、前記裏面反射層のうち少なくとも一つの層は、表面粗さRaが0.1μm以上5μm以下であるテクスチャー構造をなすことを特徴とする請求項16～24のいずれかに記載の光起電力素子。

【請求項26】 基板上に、裏面反射層、光起電力を発生するp<sup>+</sup>p<sup>-</sup>n<sup>+</sup>接合層、および透明導電層を順次積層することにより形成される光起電力素子において、請求項1～15のいずれかに記載の光導電性薄膜が、前記p<sup>+</sup>p<sup>-</sup>n<sup>+</sup>接合層を構成するp<sup>-</sup>層であることを特徴とする光起電力素子。

【請求項27】 前記p<sup>-</sup>層の膜厚が、0.5μm以上3μm以下であることを特徴とする請求項26に記載の光起電力素子。

【請求項28】 前記p<sup>+</sup>p<sup>-</sup>n<sup>+</sup>接合層を構成するp<sup>-</sup>層の下地となる高ドーパ層が、シリコンからなる結晶粒と水素とを含有する非単結晶シリコン系薄膜であることを特徴とする請求項26又は27に記載の光起電力素子。

【請求項29】 前記p<sup>+</sup>p<sup>-</sup>n<sup>+</sup>接合層と前記透明導電層との間に、別のpin接合層Aを有しており、該pin接合層Aを構成するi層Aが水素を有する非晶質シリコン系薄膜又は水素を有する非晶質シリコンカーバイド薄膜からなることを特徴とする請求項26～28のいずれかに記載の光起電力素子。

【請求項30】 前記i層Aの膜厚が、0.1μm以上0.4μm以下であることを特徴とする請求項29に記載の光起電力素子。

【請求項31】 前記裏面反射層の主構成元素が、銀、銅、銅マグネシウム、又はアルミニウムであることを特徴とする請求項26～30のいずれかに記載の光起電力素子。

【請求項32】 前記透明導電層が、スパッタリング法で形成されたITOからなることを特徴とする請求項26～31のいずれかに記載の光起電力素子。

【請求項33】 前記p<sup>+</sup>p<sup>-</sup>n<sup>+</sup>接合層と前記裏面反射層との間に、ZnO、SnO<sub>2</sub>からなる裏面透明導電層を有することを特徴とする請求項26～32のいずれか

に記載の光起電力素子。

【請求項34】 前記裏面透明導電層は、表面粗さRaが0.1μm以上5μm以下であるテクスチャー構造をなすことを特徴とする請求項33に記載の光起電力素子。

【請求項35】 前記透明導電層、前記裏面反射層のうち少なくとも一つの層は、表面粗さRaが0.1μm以上5μm以下であるテクスチャー構造をなすことを特徴とする請求項26～34のいずれかに記載の光起電力素子。

【請求項36】 基板上に、少なくとも裏面反射層、光起電力を発生するp<sup>+</sup>n<sup>-</sup>n<sup>+</sup>接合層、および透明導電層を順次積層することにより形成される光起電力素子において、

請求項1～15のいずれかに記載の光導電性薄膜が、前記p<sup>+</sup>n<sup>-</sup>n<sup>+</sup>接合層を構成するn<sup>-</sup>層であることを特徴とする光起電力素子。

【請求項37】 前記n<sup>-</sup>層の膜厚が、0.5μm以上3μm以下であることを特徴とする請求項36に記載の光起電力素子。

【請求項38】 前記p<sup>+</sup>n<sup>-</sup>n<sup>+</sup>接合層を構成するn<sup>-</sup>層の下地となる高ドーパ層が、シリコンからなる結晶粒と水素とを含有する非単結晶シリコン系薄膜であることを特徴とする請求項36又は37に記載の光起電力素子。

【請求項39】 前記p<sup>+</sup>n<sup>-</sup>n<sup>+</sup>接合層と前記透明導電層との間に、別のpin接合層Aを有しており、該pin接合層Aを構成するi層Aは水素を有する非晶質シリコン系薄膜又は水素を有する非晶質シリコンカーバイド薄膜からなることを特徴とする請求項36～38のいずれかに記載の光起電力素子。

【請求項40】 前記i層Aの膜厚が、0.1μm以上0.4μm以下であることを特徴とする請求項39に記載の光起電力素子。

【請求項41】 前記裏面反射層の主構成元素が、銀、銅、銅マグネシウム、又はアルミニウムであることを特徴とする請求項36～40のいずれかに記載の光起電力素子。

【請求項42】 前記透明導電層が、スパッタリング法で形成されたITOからなることを特徴とする請求項36～41のいずれかに記載の光起電力素子。

【請求項43】 前記p<sup>+</sup>n<sup>-</sup>n<sup>+</sup>接合層と前記裏面反射層との間に、ZnO、SnO<sub>2</sub>からなる裏面透明導電層を有することを特徴とする請求項36～42のいずれかに記載の光起電力素子。

【請求項44】 前記裏面透明導電層は、表面粗さRaが0.1μm以上5μm以下であるテクスチャー構造をなすことを特徴とする請求項43に記載の光起電力素子。

【請求項45】 前記透明導電層、前記裏面反射層のうち少なくとも一つの層は、表面粗さRaが0.1μm

以上5 $\mu$ m以下であるテクスチャー構造をなすことを特徴とする請求項36～44のいずれかに記載の光起電力素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基板上に形成され、シリコンからなる結晶粒と水素とを含有する光導電性薄膜、および光導電性薄膜を利用した太陽電池、光センサーなどの光起電力素子に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、家屋の屋根に太陽電池を設置して一般系統電力と接続し、主に夏の電力需要を賄おうとする動きが展開されている。しかし、太陽電池による発電コストは依然として高く、大規模な普及には至っていない。

【0003】太陽電池の低コスト化には非晶質シリコン系薄膜を光起電力層に用いたものが有利であるとされているものの、結晶系の太陽電池に比べて光電変換効率（以下、「変換効率」という。）が低い、光照射によって変換効率が低下する（以下、「光劣化」という。）という問題がある。そして、これまで非晶質シリコン系薄膜を用いた太陽電池（以下、「非晶質太陽電池」という。）の研究発表のほとんどが「変換効率を如何に高くするか」、「光劣化を如何に少なくするか」という2点に関するものであった。

【0004】また、水素を含有する微結晶シリコン薄膜（ $\mu$ c-Si:H）（微結晶シリコンとはシリコンからなる結晶粒を少なくとも有するものをいう）に関する研究は、薄膜トランジスタおよび太陽電池への応用を目的としたものがそのほとんどを占める。なかでもその短波長の吸収係数が小さいこと、活性化エネルギーを小さくできることなどを利用して太陽電池の光入射側のドーピング層として応用する研究が数多くなされている。例えば、特開平8-116080号公報（以下、「資料1」という。）においては非晶質シリコン系薄膜をi層に用いた太陽電池のp層に $\mu$ c-Si:Hを用いて、開放電圧を上げる試みが示されている。

【0005】また、長波長の吸収係数が非晶質シリコンに対して大きいことを利用して、太陽電池のi層、光起電力層として利用しよう研究が盛んに行われている。例えば、Solid State Phenomena Vol. 47-78 (1996) pp607-612, "Determination of Subgap Absorption in  $\mu$ c-Si:H Films with Thickness", S. C. D. E. Awati and A. K. Barua (以下、「資料2」という。)においては、一定光電流法(CPM)による $\mu$ c-Si:H薄膜の吸収係数が報告されている。この報告によれば、アーバックエネルギー( $E_b$ )は、約120meVと算出される。

【0006】また、Thin Solid Films Vol. 167 (1988) pp121-127, "Change in the Properties of Glow-Discharge-Deposited Microcrystalline Silicon Films with Thickness", S. C. D. E. Swati Ray and A. K. Barua (以下、「資料3」という。)があり、プラズマCVD法で作製した微結晶シリコン薄膜の性質が膜厚とともに変化するという報告がある。

【0007】膜厚増加によって水素含有量が47%から6.3%まで減少し、膜厚250nm以上では $C_1/C_2$ の値は2程度と見積もられる。また膜厚の増加に伴って暗導電率( $\sigma_d$ )が $1 \times 10^{-10}$ から $9 \times 10^{-3}$  (1/ $\Omega$ cm)まで上昇することが報告されている。これは、フェルミレベルがバンド端近傍に移動したため、活性化エネルギーが小さくなったことによると推察される。このようなフェルミレベルの移動は、バンド内に多くの欠陥準位(テイルステイト)が存在しているためだと考えられる。

【0008】さらに最近、 $\mu$ c-Si:Hをi層としたシングルセルで、変換効率が高く、光劣化のない太陽電池が報告された。この太陽電池はa-SiGe:Hをi層とする太陽電池に代わるものとして脚光を浴びている。a-SiGe:Hのような非晶質シリコン系薄膜特有の光劣化を解消するものであるし、さらにゲルマニウム( $GeH_4$ )のような高価な原料ガスを使用する必要がないのである。

【0009】また、この $\mu$ c-Si:H薄膜は、a-SiGe:H薄膜ほどの吸収係数は持たないものの、i層の膜厚を3 $\mu$ m以上とすることで、a-SiGe:Hシングルセル並みの短絡光電流( $J_{sc}$ )を得ることができるとある。その報告の例として、MRS Symposium Proceeding Vol. 420 Amorphous Silicon Technology 1996, p3-p13, "On the Way Towards High Efficiency Thin-Film Silicon Solar Cells by the Micromorph Concept", J. Meier et al. (以下、「資料4」という。)においては、i層が微結晶シリコンからなる太陽電池を報告している。

【0010】この太陽電池は、110MHzの周波数を用いたVHFプラズマCVD法により作製したもので、pin接合を一つ持つシングルセルにおいて変換効率7.7%を達成している。そして、このシングルセルは、光劣化がないという大きな長所がある。さらに、非晶質シリコン系薄膜をi層とする別のpin接合を積層させてスタックセルを作製し、変換効率13.1%を達成している。

【0011】しかし、その光劣化率は依然として大きく、従来の非晶質シリコン系のものと変わらないものである。そして、赤外吸収(IR)スペクトルの結果においては、 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜中のSi-H結合は、ほとんど存在しないと報告している。また数値の記載はないが、CPMによる吸収係数曲線から見積もられるテールステイトの傾き(アーバックエネルギー( $E_0$ ))は、約66meVである。

【0012】また、Japan Journal of Applied Physics Vol. 36 (1997) pp. L569-L572 Part 2, No. 5A, "Optical Confinement Effect for below 5 $\mu\text{m}$  Thick Film Poly-Si Solar Cell on Glass Substrate" Kenji Yamamoto et al., Kaneka Corporation (以下、「資料5」という。)においては、poly-Siと $\mu\text{c-Si}$ のpin接合を有するシングルセルで9.8%の変換効率を達成している。

【0013】このセルのi層の膜厚は3.5 $\mu\text{m}$ と、poly-Siシングルセルとしては薄いながらも、短絡光電流( $J_{sc}$ )が26mA/cm<sup>2</sup>とかなり大きいものである。さらに、非晶質シリコン系薄膜をi層とする別のpin接合を積層させてスタックセルを作製し、変換効率12.8%を達成している。

【0014】また、特開平7-94766号公報(以下、「資料6」という。)には、ガラス基板上にSiN/p<sup>+</sup>poly-Si/p poly-Si/n<sup>+</sup>poly-Si/Alなる構成を有する太陽電池の報告があり、最大10.1%もの変換効率を得ている。この特許においては、p<sup>+</sup>poly-Siの配向性が(100)、(111)、(110)となっていることが特徴である。しかし、接合を形成するための厚さは10 $\mu\text{m}$ とかなり厚く、さらに膜形成温度、アニール温度が500℃~700℃とかなり高温である。形成温度、アニール温度が高温であるため、膜中に含有される水素は1%以下であることが推察される。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記の従来技術には、次のような課題があった。

【0016】すなわち、資料1においては、i層が非晶質シリコン系薄膜(a-Si:H, a-SiGe:H, a-SiC:H)であるため、光劣化が存在する。

【0017】資料2においては、アーバックエネルギーが約120meVと大きいため、欠陥準位が多く存在するものと考えられ、光起電力素子に使用できるものではない。

【0018】資料3においても、欠陥準位は多いと考えられ、光起電力素子に使用できるものではない。

【0019】資料4においては、Si-H結合はほとん

どなく、またアーバックエネルギーは約66meVと見積もられ、変換効率も7.7%と若干低いものである。

【0020】資料5においては、変換効率は9.8%と高いものの、poly-Si:H薄膜の膜厚が3.5 $\mu\text{m}$ 程度必要であり、非晶質シリコン系薄膜に比較すると工業的に不利である。また、薄膜形成温度の最大が550℃であり、水素はほとんど含有されていないと考えられる。さらに、高温プロセスであるが故に、使用される基板はガラスに限定されてしまう。

【0021】資料6においても、変換効率は10.1%と高いものの、接合を形成するための膜厚は10 $\mu\text{m}$ と厚い必要がある。同様に、薄膜形成温度は500~700℃であり、水素はほとんど含有されていないと考えられる。また、高温プロセスであるが故に、使用される基板はガラスに限定されてしまうという問題があった。

【0022】

【課題を解決するための手段】本発明は、光劣化がなく、光導電特性に優れ、太陽電池、光センサーなどの光起電力素子に好適な非単結晶シリコン系薄膜を提供すること、および温度特性および長期安定性に優れ、太陽電池への応用に好適な光起電力素子を提供することを目的とする。

【0023】本発明は、基板上に形成され、少なくともシリコンからなる結晶粒と水素を有する光導電性薄膜において、前記結晶粒の形状が柱状であり、一定光電流法(CPM)で測定したアーバックエネルギー( $E_0$ )が60meV以下であることを特徴とする光導電性薄膜である。この場合、前記光導電性薄膜中のSi-H結合による水素含有量 $C_1$ (atom%)とSi-H<sub>2</sub>による水素含有量 $C_2$ (atom%)の関係は、 $C_1/C_2 \geq 0.8$ かつ $3 \leq C_1 + C_2 \leq 8$ (atom%)であることが好ましい。

【0024】また、本発明は、基板上に形成され、少なくともシリコンからなる結晶粒と水素を有する光導電性薄膜において、一定光電流法(CPM)で測定したアーバックエネルギー( $E_0$ )が60meV以下であって、前記光導電性薄膜中のSi-H結合による水素含有量 $C_1$ (atom%)とSi-H<sub>2</sub>による水素含有量 $C_2$ (atom%)の関係が $C_1/C_2 \geq 0.8$ かつ $3 \leq C_1 + C_2 \leq 8$ (atom%)であることを特徴とする光導電性薄膜である。この場合、前記結晶粒の形状が柱状であることが好ましい。

【0025】前記アーバックエネルギー( $E_0$ )がフォトンエネルギー1.0eVの近傍0.9~1.1eVにおけるものであることが好ましい。

【0026】前記結晶粒(単に「結晶粒」という場合は「シリコンからなる結晶粒」をいうものとする。以下において同じ。)の長手方向と前記基板表面の法線方向とのなす角度は8°以下であることが好ましい。

【0027】前記光導電性薄膜のX線回折ピークのうち

シリコンの(220)ピークから計算される前記結晶粒の平均粒径は、20nm以上200nm以下であることが好ましい。

【0028】前記光導電性薄膜が非晶質シリコンを有している場合において、前記光導電性薄膜全体に対する前記結晶粒の体積率Rは、 $R \geq 0.5$ であることが好ましい。

【0029】前記Si-H結合による水素含有量 $C_1$ が2atom%以上6atom%以下であることが好ましい。

【0030】前記光導電性薄膜の形成条件は、周波数が50MHz以上900MHz以下の電磁波を用いたプラズマCVD法を用いて、シリコン含有ガスおよび水素ガスを使用し、10mTorr以上500mTorr以下の圧力のもとで、基板電極間距離が10mm以上50mm以下とし、200℃以上600℃以下の基板温度であることが好ましい。

【0031】また、本発明は、基板上に、少なくとも裏面反射層、光起電力を発生するpin接合層、および透明導電層を順次積層することにより形成される光起電力素子において、前記光導電性薄膜が前記pin接合層を構成するi層であることを特徴とする光起電力素子である。

【0032】さらに、本発明は、基板上に、少なくとも裏面反射層、光起電力を発生する $p^+p^-n^+$ 接合層、および透明導電層を順次積層することにより形成される光起電力素子において、前記光導電性薄膜が前記 $p^+p^-n^+$ 接合層を構成する $p^-$ 層であることを特徴とする光起電力素子である。

【0033】加えて、本発明は、基板上に、少なくとも裏面反射層、光起電力を発生する $p^+n^-n^+$ 接合層、および透明導電層を順次積層することにより形成される光起電力素子において、前記光導電性薄膜が前記 $p^+n^-n^+$ 接合層を構成する $n^-$ 層であることを特徴とする光起電力素子である。

【0034】前記i層、 $p^-$ 層又は $n^-$ 層の膜厚は0.5 $\mu\text{m}$ 以上3 $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0035】前記pin接合層、 $p^+p^-n^+$ 接合層又は $p^+n^-n^+$ 接合層をそれぞれ構成するi層、 $p^-$ 層又は $n^-$ 層の下地となる高ドーパ層はシリコンからなる結晶粒と水素を有する非単結晶シリコン系薄膜であることが好ましい。

【0036】前記pin接合層、 $p^+p^-n^+$ 接合層又は $p^+n^-n^+$ 接合層と前記透明導電層との間に、別のpin接合層Aを有しており、該pin接合層Aを構成するi層Aは水素を有する非晶質シリコン系薄膜又は水素を有する非晶質シリコンカーバイド薄膜からなることが好ましい。

【0037】前記i層Aの膜厚は0.1 $\mu\text{m}$ 以上0.4 $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0038】前記裏面反射層の主構成元素は、銀、銅、銅マグネシウム、又はアルミニウムであることが好ましい。

【0039】前記透明導電層はスパッタリング法で形成されたITOからなることが好ましい。

【0040】前記pin接合層、 $p^+p^-n^+$ 接合層又は $p^+n^-n^+$ 接合層と前記裏面反射層との間に、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ からなる裏面透明導電層を有することが好ましい。

【0041】前記透明導電層、前記裏面透明導電層、前記裏面反射層のうち少なくとも一つの層の表面粗さRaは0.1 $\mu\text{m}$ 以上5 $\mu\text{m}$ 以下であるテクスチャー構造をなすことが好ましい。

【0042】

【発明の実施の形態】以下、本発明の光導電性薄膜、およびこれを利用した光起電力素子の各構成および作用を以下に説明する。

【0043】1)  $\mu\text{c-Si}$ 薄膜は、通常、テイルステイトおよびミッドギャップステイトが非常に多く存在し、光導電性が小さいものであった。しかし、本発明の光導電性薄膜( $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜)は、一定光電流法(CPM)で測定したアーバックエネルギー( $E_b$ )が60meV以下であるため、電子準位密度が急激に減少するものであって、いわゆる光導電性によることのない欠陥準位が極めて少ないものである。したがって、光起電力素子の短絡光電流、開放電圧、およびフィルファクターを向上させることができる。アーバックエネルギー( $E_b$ )は、フォトンエネルギー1.0eVの近傍0.9eV~1.1eVにおけるものであることが好ましい。

【0044】また、アーバックテイルの電子準位密度が急激に減少しているがゆえに、本発明の $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜は1.2eV以上のエネルギーの光の吸収係数が100(1/cm)以上あるため、エネルギーの小さい光の感度が極めて大きいものである。それゆえ、光起電力素子の光導電層の膜厚を薄くすることができる。また、薄くすることで光起電力素子の内部電界を強めることができるので、光キャリアの走行性を向上させ、光起電力素子のフィルファクターを向上させることができる。

【0045】2)  $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜中のSi-H結合は、シリコン原子のダングリングボンドを補償し、光導電性薄膜を向上させる働きがある。ところがSi-H<sub>2</sub>結合はダングリングボンドを補償するが、バンドギャップ中に欠陥準位が形成され、著しく光導電性を損なうものである。光導電性がほとんどない $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜の赤外吸収スペクトルを観察すると、Si-H<sub>2</sub>結合のみで、Si-H結合がほとんどないことが多い。結晶粒の中には水素がほとんどないと考え、「結晶粒の周囲(結晶粒界)はSi-H<sub>2</sub>結合になりやすい」という性質があると考えられる。

【0046】しかし、本発明の光導電性薄膜は結晶粒界のSi-H結合が少なく、大きな光導電性を呈するものである。その一方で、結晶粒界にはSi-H結合が存在し、フォトンエネルギー1.0eVの近傍0.9eV~1.1eVでのテイルステイトおよびミッドギャップステイトの準位を減少させることができる。さらに結晶粒界にSi-H結合がないものと比較すると、内部ストレスを緩和できるので欠陥準位を飛躍的に低減させることができる。 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜の赤外吸収スペクトルには、通常、Si-H結合に対応する2000(1/cm)の吸収と、Si-H<sub>2</sub>結合に対応する2100(1/cm)の吸収とがある。Si-H結合による水素量C<sub>1</sub>とSi-H<sub>2</sub>結合による水素量C<sub>2</sub>の間にC<sub>1</sub>/C<sub>2</sub>≥0.8の関係があるとき、上記のような効果が顕著に現れることが分かった。

【0047】さらに本発明において、好ましくは3≤C<sub>1</sub>+C<sub>2</sub>≤8(atom%)とする。これにより、過剰な水素結合によるシリコンネットワーク構造の揺らぎが極めて少なく、弱い結合(weak bonds)はほとんどないと考えられる。それゆえ、光劣化はほとんどないと考えられる。

【0048】3)本発明の光導電性薄膜は、好ましくは、柱状結晶粒(その形状が柱状である結晶粒をいう。以下において同じ。)を含有し、その長手方向が基板表面に対してほぼ垂直であることを特徴とするものである。具体的には、柱状結晶粒の長手方向と基板表面の法線方向のなす角度が8°以下であることが好ましい。このような構成においては、光キャリアを基板の垂直方向に導く場合、光キャリアは柱状結晶の長手方向に走行するので結晶粒界の影響を受けにくく、特に大きな光導電性が得られる。

【0049】なお、柱状結晶粒とは、逆円錐状結晶粒や逆台形状結晶粒を包含する概念である。また、円錐先端が基板の方向を向いているものが望ましい。このような構成においては、光キャリアを基板の垂直方向に導く場合、光キャリアは結晶の軸方向に走行するので、結晶粒界の影響を受けにくく、特に大きな光導電性が得られる。このような構造によって薄膜表面形状は凹凸構造となり、光閉じ込め効果を向上させることができる。

【0050】4)本発明の光導電性薄膜のX線回折ピークのうちシリコンの(220)ピークから計算される結晶粒の平均粒径は、20nm以上200nm以下であることが好ましい。当該範囲においては、フォトンエネルギー1.2eV~1.9eVの光の吸収係数が非常に大きく、結晶シリコン以上である。

【0051】結晶粒の大きさが20nm未満の場合には、結晶粒の大きさが小さすぎるため、粒界の影響を受け、光導電性が低下するものと考えられる。また、アモルファス状態に近くなるので、吸収係数が極めて小さくなり、光導電性が低下するものと考えられる。

【0052】一方、結晶粒の大きさが200nmを超えると、粒界の影響は少なくなるが、結晶状態に近くなるため、再び吸収係数が低下するものと考えられる。

【0053】本発明の光導電性薄膜は、光の吸収係数が大きいので、光起電力素子の光導電層の膜厚を薄くすることができる。また薄くすることで、光起電力素子の内部電界を強めることができるので、光キャリアの走行性を向上させ、光起電力素子のフィルファクターを向上させることができる。さらに、結晶粒の平均粒径が20nm以上200nm以下である場合には、柔軟性が優れた薄膜が得られる。

【0054】5)本発明の光導電性薄膜は、好ましくは、非晶質シリコンを含有し、薄膜全体の体積に対する結晶粒の体積率Rは、R≥0.5(R=結晶粒領域の体積/薄膜全体の体積)である。この薄膜においては、結晶粒の周囲が良質な非晶質シリコンで覆われていることから、界面準位が極めて少ないものとなっている。

【0055】体積率Rが0.5未満の場合には、非晶質シリコンの領域が多くなるため、長波長領域(800nm~1100nm)における吸収係数が極端に減少し、光導電性および短絡光電流が減少する。また、光劣化も大きくなり、好ましくない。

【0056】6)本発明の光導電性薄膜は、膜中のSi-H結合による水素含有量C<sub>1</sub>が2atom%以上6atom%以下であることが好ましい。この薄膜は、体積率Rとの兼ね合いで結晶粒の周囲の非晶質シリコン中の水素含有量は10~20atom%程度と推察される。

【0057】したがって、結晶粒間の非晶質シリコン内部のテイルステイトおよびミッドギャップステイトは通常の非晶質シリコン並みに少ないものであって、光キャリアがトラップされることはほとんどなく、走行性は十分高いものである。また理由は不明だが、このような非晶質シリコンの領域が網目状に存在することによって、光劣化がほとんどないのである。

【0058】本発明の光導電性薄膜を得るには、周波数50MHz以上900MHz以下の電磁波を使用したプラズマCVD法において、シリコン含有ガスと水素ガスを使用し、10mTorr以上500mTorr以下の圧力、200℃以上600℃以下の基板温度で形成することが望ましい。シリコン含有ガスには、例えばモノシラン、ジシラン、トリシランなどのシラン類が好適に用いられる。

【0059】特に、シリコン含有ガス流量に対して、10倍以上の水素ガスを導入することが望ましい。

【0060】周波数は、100MHzから500MHz程度が望ましい。

【0061】電極は、基板に対して平行平板型で、基板電極間距離は10mm以上50mm以下であることが望ましい。

【0062】圧力は100mTorr以上300mTorr

rr以下であることが望ましい。

【0063】基板温度は、200℃以上450℃以下であることが望ましい。

【0064】電磁波のパワーは、低くして堆積速度を下げることで薄膜の良質化には望ましいが、工業的には原料ガスを多く流し、高いパワーで形成速度を上げて（パワー／原料ガス流量を小さくして）形成することが望ましい。このような薄膜形成条件では、電子ダメージ、イオンダメージが極めて少ないので、欠陥準位が少なく、高い光導電性が得られると考えられる。

【0065】さらに、結晶性を向上させるために、プラズマ中に低パワーの高周波バイアス（周波数3～30MHz）または-10V程度のDCバイアスを印加してもよい。このような形成方法によって大面積に均一性の高い光導電性薄膜を形成することができる。

【0066】また、ロール・ツー・ロール法などを用いて生産速度を飛躍的に向上させることで、本発明の光導電性薄膜を有する光起電力素子の低コスト化を図ることができる。ロール・ツー・ロール法は基板の連続搬送を行うため、薄膜の均一性を1次元で確保すればよく、均一かつ大面積化が容易である。

【0067】7）本発明の光起電力素子の第一の構成は、基板上に、少なくとも裏面反射層、光起電力を発生するpin接合層、および透明導電層を順次積層して形成される光起電力素子において、pin接合層を構成するi層が本発明の光導電性薄膜（ $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜）であることを特徴とする。

【0068】該i層はミッドギャップステイト、テイルステイトが極めて少なく、高い光導電性を有するが故に、短絡光電流、開放電圧、およびフィルファクターが高く、光電変換効率は高くなる。また、弱い結合が極めて少ないが故に、光劣化がほとんどない。さらに、本発明の光導電性薄膜は柔軟性が高いが故に、柔軟性を有する基板上に形成しても、基板の柔軟性を損なうことがない。

【0069】8）本発明の光起電力素子の第二の構成は、基板上に、少なくとも裏面反射層、光起電力を発生する $p^+p^-n^+$ 接合層、および透明導電層を順次積層して形成される光起電力素子において、 $p^+p^-n^+$ 接合層を構成するp<sup>-</sup>層が本発明の光導電性薄膜（ $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜）であることを特徴とする。

【0070】該p<sup>-</sup>層はミッドギャップステイト、テイルステイトが極めて少なく、高い光導電性を有するが故に、短絡光電流、開放電圧、およびフィルファクターが高く、光電変換効率は高くなる。また弱い結合が極めて少ないが故に、光劣化がほとんどない。さらに、本発明の光導電性薄膜は柔軟性が高いが故に、柔軟性を有する基板上に形成しても、基板の柔軟性を損なうことがない。

【0071】また、p<sup>-</sup>層を形成するためには、原料ガ

ス中にホウ素を含有するガスを使用すれば良く、p<sup>-</sup>層中のホウ素の割合は10～1000ppmが好ましい。

【0072】9）本発明の光起電力素子の第三の構成は、基板上に、少なくとも裏面反射層、光起電力を発生する $p^+n^-n^+$ 接合層、および透明導電層を順次積層して形成される光起電力素子において、 $p^+n^-n^+$ 接合層を構成するn<sup>-</sup>層が本発明の光導電性薄膜（ $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜）であることを特徴とする。

【0073】該n<sup>-</sup>層はミッドギャップステイト、テイルステイトが極めて少なく、高い光導電性を有するが故に、短絡光電流、開放電圧、およびフィルファクターが高く、光電変換効率は高くなる。また弱い結合が極めて少ないが故に、光劣化がほとんどない。さらに、本発明の光導電性薄膜は柔軟性が高いが故に、柔軟性を有する基板上に形成しても、基板の柔軟性を損なうことがない。

【0074】また、n<sup>-</sup>層を形成するためには、原料ガス中にリンを含有するガスを使用すれば良く、n<sup>-</sup>層中のリンの割合は10～1000ppmが好ましい。

【0075】10）本発明の光起電力素子において好ましくは、pin接合層を構成する層のうちi層の下地となる高ドーブ層（n層またはp層）、 $p^+p^-n^+$ 接合層を構成する層のうちp<sup>-</sup>層の下地となる高ドーブ層（p<sup>+</sup>層またはn<sup>+</sup>層）、 $p^+n^-n^+$ 接合層を構成する層のうちn<sup>-</sup>層の下地となる高ドーブ層（p<sup>+</sup>層またはn<sup>+</sup>層）がシリコンからなる結晶粒と水素を含有する非単結晶シリコン系薄膜である。

【0076】これらi層、p<sup>-</sup>層、n<sup>-</sup>層中には1～1000ppmの炭素、酸素、窒素、フッ素、塩素を含有しても良い。これらの元素は膜の柔軟性を保つものとして重要である。

【0077】このような構成により、pin接合層を構成するi層、 $p^+p^-n^+$ 接合層を構成するp<sup>-</sup>層、 $p^+n^-n^+$ 接合層を構成するn<sup>-</sup>層の結晶性を高くすることができる。このような手段は、i層、p<sup>-</sup>層、n<sup>-</sup>層を高速形成する場合有効である。

【0078】すなわち、工業的には膜厚の厚いi層、p<sup>-</sup>層、n<sup>-</sup>層の形成速度を高くすることがコスト面で有利となる。しかし、これらの層を高速形成すると、概してその結晶性が低下する傾向がある。

【0079】このような場合、i層、p<sup>-</sup>層又はn<sup>-</sup>層の下地層である高ドーブ層を、シリコンからなる結晶粒と水素を含有する非単結晶シリコン系薄膜で構成することによって、i層、p<sup>-</sup>層、n<sup>-</sup>層の形成の際、下地の結晶性を維持しながら成長させることができる。結晶粒が表面に露出している領域では、結晶状態で成長し、非晶質領域が表面に露出している領域では非晶質状態で成長する。それゆえ下地である高ドーブ層の結晶粒の大きさ、結晶粒領域の体積率は重要である。

【0080】本発明の光導電性薄膜を高い形成速度で得

るためには、前記高ドーパ層の微結晶粒の大きさは、本発明の光導電性薄膜の結晶粒の大きさの0.1倍から10倍程度が好ましい。またその体積率は、本発明の光導電性薄膜における体積率の0.01倍から1倍程度が好ましい。

【0081】11) 本発明の光起電力素子において、裏面反射層の主構成元素が銀、銅、銅マグネシウム、またはアルミニウムであることが好ましい。このような、裏面反射層は光の反射率が高く、光起電力素子の短絡光電流を向上させることができる。

【0082】12) 本発明の光起電力素子において、その透明導電層がスパッタリング法で形成されたITO（酸化インジウム錫）からなるものであることが好ましい。スパッタリング法で形成されたITOは耐熱性が高く、常温から100℃の温度範囲ではその抵抗率が変化することがない。それゆえ、光起電力素子の耐熱性（常温～100℃の範囲）を向上させることができる。

【0083】一般的に強い光が光起電力素子に照射されると、光起電力素子の温度は上昇する。例えば夏の炎天下では、光起電力素子の温度は60℃にもなる。耐熱性の低い透明導電層の場合、時間経過とともに抵抗率が高くなり、温度が下がっても回復しない。したがって、光起電力素子のフィルファクターは徐々に低下する。フィルファクターの低下は電力損失に繋がるので、透明導電層の耐熱性は重要である。

【0084】13) 本発明の光起電力素子において、pin接合層、p<sup>+</sup>p<sup>-</sup>n<sup>+</sup>接合層、またはp<sup>+</sup>n<sup>-</sup>n<sup>+</sup>接合層と透明導電層との間に、別のpin接合層Aを含有し、該pin接合層Aを構成するi層Aを水素を含有する非晶質シリコン系薄膜で構成することが好ましい。これにより、光起電力素子の分光感度をより広くすることができる。

【0085】すなわち、本発明の光導電性薄膜のバンドギャップは約1.0eVであると考えられるが、これよりも高いエネルギーの光（短波長光）ではそのエネルギー差分だけ損をしてしまう。水素を含有する非晶質シリコン系薄膜からなるi層Aは1.8～1.6eVと大きなバンドギャップを有するが故に、このようなエネルギー差分が小さく、電力損失が少なくなり、結果的に高い光電変換効率を得られる。さらに、開放電圧を高くして短絡光電流を小さくすることができるため、回路の抵抗による電力損失を低減することができる。

【0086】また、このような積層型の光起電力素子にすることによって、i層、p<sup>-</sup>層、n<sup>-</sup>層の膜厚を減らすことができ、pin接合層、p<sup>+</sup>p<sup>-</sup>n<sup>+</sup>接合層、p<sup>+</sup>n<sup>-</sup>n<sup>+</sup>接合層の内部電界を高めることができるので、結果的にフィルファクターを高めることができる。さらに、バンドギャップの大きな材料をi層Aに用いることによって、光起電力素子の温度特性を改善することができる。

【0087】一般的に、大きなバンドギャップを有する光導電性薄膜を用いた光起電力素子ほど、太陽電池特性の温度による変動は小さいようである。本発明の光導電性薄膜のバンドギャップは1.0eVと小さいため、シングルセルの温度特性は結晶シリコンを用いた光起電力素子程度のものであるが、このようにバンドギャップの大きい材料を用いた別のpin接合層Aを積層することによって、温度特性を飛躍的に改善することができる。

【0088】すなわち、温度上昇に伴う開放電圧の低下、さらに光電変換効率の低下を抑制することができる。

【0089】14) 本発明の光起電力素子において、上記i層Aを、水素を含有する非晶質シリコン薄膜、または水素を含有する非晶質シリコンカーバイド薄膜で構成することが好ましい。

【0090】これらの材料は水素を含有しているため、ミッドギャップステイト、テイルステイトが極めて少ないものであり、高い短絡光電流、開放電圧、およびフィルファクターを得ることができる。

【0091】水素を含有する非晶質シリコン薄膜は1.7eV～1.9eVのバンドギャップを有し、水素を含有する非晶質シリコンカーバイド薄膜は1.8eV～2.1eVのバンドギャップを有するため、本発明の積層型光起電力素子のi層Aとして好適な材料である。

【0092】特に、バンドギャップが大きい非晶質シリコンカーバイドを用いた場合、光起電力素子の変換効率をさほど低下させることなく最適動作電圧を上げ、最適動作電流を低減させることができる。したがって、光起電力素子を直列化してモジュールにする場合、抵抗ロス、シャドウロスなどのモジュールロスを低減することができる。

【0093】非晶質シリコン薄膜は、含有する水素が多いほどバンドギャップは大きい。水素含有量が15atom%を超えると弱い結合が多くなるため、劣化が大きくなり望ましくない。水素含有量としては、15atom%以下が望ましいものである。

【0094】非晶質シリコンカーバイド薄膜は、同様に水素が多いほどバンドギャップは大きくなる。また、炭素含有量が多くなるほどバンドギャップは大きくなる。しかし、炭素含有量が多くなると、ミッドギャップステイト、テイルステイトも増加するので、含有量としては5～30atom%が望ましいものである。

【0095】15) 本発明の光起電力素子は、pin接合層、p<sup>+</sup>p<sup>-</sup>n<sup>+</sup>接合層、またはp<sup>+</sup>n<sup>-</sup>n<sup>+</sup>接合層と裏面反射層との間に、ZnO、SnO<sub>2</sub>からなる裏面透明導電層を有することを特徴とする。

【0096】これにより、光起電力素子の短絡を防止することができる。裏面透明導電層の抵抗率が10<sup>-2</sup>～10<sup>-5</sup>(Ωcm)であるため、微少領域での短絡が原因でフィルファクターが大きく低下するのを防止できる。こ

の抵抗率は、金属とi層もしくはp<sup>+</sup>層もしくはn<sup>+</sup>層との抵抗率の中間的な値である。また、厚さを1 $\mu$ m～5 $\mu$ mとすることにより、光閉込めを効果的に行うことができる。すなわち、透明導電層と空気との界面、裏面透明導電層と裏面反射層との界面において、屈折率が急激に変化し、しかも膜厚 $\times$ 屈折率が光の波長（最大1 $\mu$ m）よりも大きいので、光閉じ込めが効果的に行われる。したがって、短絡光電流が向上する。

【0097】16）本発明の光起電力素子は、透明導電層、裏面透明導電層、裏面反射層のうち少なくとも一つの層は、表面粗さRaが0.1 $\mu$ m以上5 $\mu$ m以下であるテクスチャー構造をなす。これにより、光閉じ込めが、よりいっそう効果的に行われ、その結果、短絡光電流および分光感度が向上する。さらに、光の行路が曲げられることによって光の干渉が抑制されるので、分光感度スペクトルに凹凸がなく、広い範囲にわたってフラットな感度を有し、光センサーなどの感度特性が向上する。

【0098】17）本発明の光起電力素子は、i層、p<sup>+</sup>層、n<sup>+</sup>層の膜厚が、0.5 $\mu$ m以上3 $\mu$ m以下であることが好ましい。本発明の光起電力素子を構成する光導電性薄膜は、1.2eV以上の光子エネルギーを有する光の吸収係数が大きいので、従来の $\mu$ c-Si:H薄膜をi層、p<sup>+</sup>層、n<sup>+</sup>層に用いた光起電力素子に比較すると、その膜厚を低減させることができ、工業的にもコスト的にも望ましいものである。また、薄膜化することによって、フィルファクターを高めることができる。さらに、内部電界が高くなるので光キャリアの再結合が抑制され、光劣化がさらに抑制される。

【0099】18）本発明の光起電力素子は、i層Aの膜厚が、0.1 $\mu$ m以上0.4 $\mu$ m以下であることが好ましい。従来の非晶質シリコン薄膜をi層に用いた光起電力素子では、その膜厚は0.5 $\mu$ m程度とかなり厚かったため、内部電界が弱く、光キャリアの再結合による光劣化が無視できなかった。しかし、本発明の積層型光起電力素子のi層Aの膜厚は0.1 $\mu$ m以上0.4 $\mu$ m以下であるため、内部電界が強く光キャリアの再結合が抑制されるため、光劣化を低減することができる。

【0100】図1は、本発明の光導電性薄膜の形成状態の一例を示す断面図である。図1において、102は基板であり、その上に光導電性薄膜101が形成されている。

【0101】図2は、本発明の光導電性薄膜のアーバックエネルギー（ $E_b$ ）を求めるために、一定光電流法（CPM）で測定した吸収係数スペクトルである。このサンプルでは、光子エネルギー1.0eVの近傍0.9eV～1.1eVのアーバックエネルギーは48meVと計算される。吸収係数の絶対値は分光光度計を用いて吸収係数を求め、1.4eV～1.5eVの値と合致するようにしたものである。

【0102】図3は、ガラス基板上に形成した光導電性薄膜のアーバックエネルギー（ $E_b$ ）と $\eta\mu\tau$ 積との関係である。アーバックエネルギーが60meVを超えると、 $\eta\mu\tau$ 積の値が $10^{-6}$ cm<sup>2</sup>/V以下となり、光導電特性が低下していることが分かる。

【0103】したがって、図2および図3により、一定光電流法（CPM）で測定したアーバックエネルギー（ $E_b$ ）の好適な範囲が、光子エネルギー1.0eVの近傍0.9～1.1eVにおいて、60meV以下であることを規定することができる。

【0104】図4は、シリコンウェハー上に形成した本発明の光導電性薄膜において、Si-H結合による水素含有量 $C_1$ とSi-H<sub>2</sub>結合による水素含有量 $C_2$ と光導電特性である $\eta\mu\tau$ 積との関係を示したものである。黒丸印はas-depo状態（膜形成後、光照射前の状態）のもの、×印はAM1.5（100mW/cm<sup>2</sup>）の光を100時間連続照射した後のものである。

【0105】図4において、 $C_1/C_2$ と $\eta\mu\tau$ 積とは正の相関関係があり、 $C_1/C_2$ が0.8以上の領域で $\eta\mu\tau$ 積が $10^{-6}$ cm<sup>2</sup>/V以上となり、その領域において光導電特性が良好であることが分かる。さらに、光照射後も $C_1/C_2$ が0.8以上の領域では $\eta\mu\tau$ 積がほとんど変化せず、光劣化がほとんどないということが分かる。また、CPMでアーバックエネルギー $E_b$ を調べたところ、 $C_1/C_2$ が0.8以上では $E_b$ は60meV以下であった。

【0106】図5は、シリコンウェハー上に形成した本発明の光導電性薄膜において、 $C_1+C_2$ と光導電特性である $\eta\mu\tau$ 積との関係を示したものである。黒丸印はas-depo状態（膜形成後、光照射前の状態）のもの、×印はAM1.5（100mW/cm<sup>2</sup>）の光を100時間連続照射した後のものである。

【0107】図5において、 $C_1+C_2$ が3%以上の領域では、 $\eta\mu\tau$ 積がほぼ $10^{-6}$ cm<sup>2</sup>/V以上となり、その領域において光導電特性が良好であることが分かる。また、光照射後においては、 $C_1+C_2$ が3%以上8%以下の領域で $\eta\mu\tau$ 積がほぼ $10^{-6}$ cm<sup>2</sup>/V以上となり、光照射前後でほとんど変化せず、光劣化がほとんどないということが分かる。さらに、CPMでアーバックエネルギー $E_b$ を調べたところ、この領域ではいずれも光子エネルギー1.0eVの近傍0.9eV～1.1eVの $E_b$ は60meV以下であった。

【0108】したがって、図4および図5により、薄膜中のSi-H結合による水素含有量 $C_1$ （atom%）とSi-Hによる水素含有量 $C_2$ （atom%）の好適な関係が、 $C_1/C_2 \geq 0.8$ かつ $3 \leq C_1+C_2 \leq 8$ （atom%）であることを規定することができる。

【0109】本発明の光導電性薄膜の断面TEM像を観察したところ、多くの柱状結晶粒が存在し、その長手方向が基板に対してほぼ垂直であることが分かった。柱状

結晶粒の長手方向と基板表面の法線とのなす角度と光導電性の関係を調べたところ、図6に示すように、負の相関関係があることが分かった。

【0110】いろいろな条件で作製された光導電性薄膜のX線回折スペクトルを測定し、シェラーの式を用いて計算した結晶粒の平均粒径は、約5nm～300nmの範囲内であった。この光導電性薄膜の吸収測定およびCPM測定を行うことにより吸収スペクトルを測定したところ、同じ膜厚の場合、平均粒径が20nm以上200nm以下である薄膜の、1.2eV～1.9eVの光の吸収係数が大きいと判明した。

【0111】また、i層に本発明の光導電性薄膜を用いて後述する光起電力素子を作製して短絡光電流を測定したところ、図7のような結果となった。このように同じ膜厚と比較した場合、平均粒径が20nm以上200nm以下である本発明の光導電性薄膜が特に優れていることが分かった。

【0112】これにより、光導電性薄膜のX線回折スペクトルのうちシリコンの(220)ピークから計算される結晶粒の平均粒径の好適な範囲が、20nm以上200nm以下であることを規定することができる。

【0113】いろいろな条件で作製された光導電性薄膜のラマンスペクトルを測定し、a-Siによるピークと、結晶性シリコンのピークに分離し、そのピーク強度比から体積率を概算した。その後、AM1.5(100mW/cm<sup>2</sup>)の光を100時間連続照射して、 $\eta\mu\tau$ 積を測定したところ図8のような結果となった。すなわち、結晶性領域の体積率が50%以上の本発明の光導電性薄膜は $\eta\mu\tau$ 積がほぼ $10^{-6}$ cm<sup>2</sup>以上と特に優れていることが分かった。

【0114】すなわち、薄膜全体の体積に対する結晶粒の体積率Rの好適な範囲は、 $R \geq 0.5$  ( $R = \text{結晶粒領域の体積} / \text{薄膜全体の体積}$ )であることを規定することができる。

【0115】いろいろな条件で作製された光導電性薄膜にAM1.5(100mW/cm<sup>2</sup>)の光を500時間連続照射した後に光導電性を測定したところ、膜中のSi-H結合による水素含有量 $C_1$ と $\eta\mu\tau$ 積との関係は図9のようになった。すなわち、Si-H結合による水素含有量が、2atom%以上6atom%以下である本発明の光導電性薄膜が特に優れていることが判明した。

【0116】本発明の光導電性薄膜を得るには、周波数50MHz以上、900MHz以下の電磁波を用いたプラズマCVD法において、シリコン含有ガスと水素ガスを

使用し、200℃以上600℃以下の基板温度で形成することが望ましい。

【0117】図10は、本発明の光導電性薄膜の製造に使用する装置の一例の概略図である。

【0118】図10の製造装置において、1002は原料ガスの供給装置であり、ガスボンベ、圧力調整器、マスフローコントローラー、バルブ、供給ラインなどで構成されている。1003は真空容器、1004は基板1005を加熱するヒーター、1006は電源A(1007)に接続された電極Aで、プラズマ1012を生起するためのものである。1008は、プラズマにバイアスを印加するための電極Bで、電源B(1009)に接続されている。1010は真空容器内の圧力を調整するためのコンダクタンスバルブ、1011は真空容器内部を減圧にするための排気装置であり、排気ガスは不図示の排ガス処理装置に接続されている。1013は、真空容器1003内の圧力を検出する圧力センサーである。

【0119】高周波電源の周波数は50～900MHz、バイアス電源の周波数は0～30MHzが望ましい。圧力は10～500mTorr、基板温度は200～600℃が望ましい。また原料ガスには、シラン(SiH<sub>4</sub>)、水素(H<sub>2</sub>)、メタン(CH<sub>4</sub>)、ホスフィン(PH<sub>3</sub>)、弗化ホウ素(BF<sub>3</sub>)などを使用する。排気装置は、油拡散ポンプ、ターボ分子ポンプ、ドライポンプなどを使用する。

【0120】

【実施例】(実施例1)図10に示した製造装置を用いて、電源Aの周波数を100MHzとし、電極Aと基板間距離を40mm、電源Bの周波数を13.56MHzとし、電極Bは電極Aと基板の中間位置に設定した。排気装置として油拡散ポンプを使用し、原料ガスにはシラン(SiH<sub>4</sub>)、水素(H<sub>2</sub>)を採用した。基板は、5cm×5cm、厚さ1mmのガラス板を使用した。

【0121】薄膜の作製条件を表1に示す。取り出した光導電性薄膜の光吸収とラマンスペクトルの測定を行い、次に櫛形電極を蒸着してCPM測定と $\eta\mu\tau$ 積の測定を行った。ラマンスペクトルから非晶質シリコン(a-Si)を示す480(1/cm)の波数シフトと結晶性シリコンを示す520(1/cm)の波数シフトの両方が見られた。また、フォトンエネルギー1.0eVの近傍0.9eV～1.1eVにおけるアーバックエネルギー( $E_a$ )と $\eta\mu\tau$ 積は表1のようになった。なお、断面TEM像の観察により膜中の結晶粒の形状は柱状であることが分かった。

【0122】

【表1】

	流量				電源A		電極Aと基板との距離 (mm)	電源B		圧力 (Torr)	温度 (°C)	膜厚 (nm)	E <sub>a</sub> (meV)	$\eta \mu \tau$ (cm <sup>2</sup> /V)
	SiH <sub>4</sub> (sccm)	H <sub>2</sub> (sccm)	PH <sub>3</sub> (sccm)	BF <sub>3</sub> (sccm)	周波数 (MHz)	電力 (W)		周波数 (MHz)	電力 (W)					
実施例1	60	2000	0	0	100	200	40	13.56	5	0.2	250	1050	58	$2.0 \times 10^{-4}$
比較例1	60	1200	0	0	100	400	100	13.56	5	0.2	250	1070	75	$4.5 \times 10^{-7}$

【0123】(比較例1) 電極Aと基板間距離を100mmとし、作製条件を表1に示すようにして、光導電性薄膜を作製し実施例1と同じ測定を行った。ラマンスペクトルから非晶質シリコン(a-Si)を示す480(1/cm)の波数シフトと結晶性シリコンを示す520(1/cm)の波数シフトの両方が見られた。また、アーバックエネルギー(E<sub>a</sub>)と $\eta \mu \tau$ 積は表1のようになった。なお、膜中の結晶粒の形状には特に特徴はなかった。

【0124】表1に示すように、実施例1の光起電力素子は、比較例1に比べて、優れた特性を有していることが判った。

【0125】(実施例2) 実施例1で作製した光導電性薄膜を利用して、図11に示す光起電力素子(pin型太陽電池)を作製した。すなわち、この光起電力素子は、支持体1102の表面上に、裏面反射層1103、裏面透明導電層1104、pin接合層1111、透明導電層1108、および集電電極1109によって構成されている。

【0126】基板1110は、支持体1102、裏面反射層1103、および裏面透明導電層1104によって構成され、具体的には、5cm×5cm、厚さ1mmのステンレス鋼板の支持体上に、厚さ600nmの銀薄膜を温度300°Cにおいてスパッタリング法で形成し、そ

の上に厚さ2500nmの酸化亜鉛(ZnO)を300°Cにおいて形成したものを用いた。この基板の表面粗さRaは、0.18μmであった。

【0127】pin接合層は、n<sub>1</sub>層1105a、n<sub>2</sub>層1105b、i層1106、p層1107によって構成されているものである。なお、n<sub>1</sub>層1105a、n<sub>2</sub>層1105bの導電型はn型である。具体的には、n<sub>1</sub>層1105aはa-Si:H:P薄膜、n<sub>2</sub>層1105bはμc-Si:H薄膜、i層1106は本発明の光導電性薄膜、p層1107はμc-Si:H:B薄膜で形成されている。

【0128】図10に示される装置を使用して各層を形成する際、残留ガスの影響がないように真空容器内のパージを十分行った。層形成条件は、表2にまとめて示す。次に、スパッタリング法でITOからなる透明導電層を形成し、さらにEB蒸着法で櫛形集電電極を形成した。作製した太陽電池をソーラーシミュレーター(AM1.5, 100mW/cm<sup>2</sup>)のもとでIV測定(電流-電圧特性の測定)を行い、太陽電池特性(開放電圧、短絡光電流と変換効率)を求めたところ、表2のようになった。

【0129】

【表2】

		流量				電源A		電極Aと基板との距離 (mm)	電源B		圧力 (Torr)	温度 (°C)	膜厚 (nm)	V <sub>oc</sub> (mV/cm <sup>2</sup> )	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	変換効率 (%)
		SiH <sub>4</sub> (sccm)	H <sub>2</sub> (sccm)	PH <sub>3</sub> (sccm)	BF <sub>3</sub> (sccm)	周波数 (MHz)	電力 (W)		周波数 (MHz)	電力 (W)						
実施例2	n <sub>1</sub> 層	4	50	0.01	0	-	-	-	13.56	5	1	250	10	0.482	25.4	8.13
	n <sub>2</sub> 層	0.5	80	0.1	0	-	-	-	13.56	30	0.5	250	10			
	i層	60	2000	0	0	100	200	40	13.56	5	0.2	250	1050			
	p層	0.5	100	0	0.2	-	-	-	13.56	5	0.5	150	5			
比較例2	n <sub>1</sub> 層	4	50	0.01	0	-	-	-	13.56	5	1	250	10	0.430	23.8	5.37
	n <sub>2</sub> 層	0.5	80	0.1	0	-	-	-	13.56	30	0.5	250	10			
	i層	60	1200	0	0	100	400	100	13.56	5	0.2	250	1070			
	p層	0.5	100	0	0.2	-	-	-	13.56	5	0.5	150	5			

【0130】(比較例2) 比較例2は、比較例1と同じ形成条件でi層を形成し、実施例2と同様な方法で光起電力素子を作製した。実施例1と同様な測定を行ったところ、表2のような結果を得た。

【0131】以上のように、実施例2の光起電力素子は、比較例2に比べて、優れた特性を有していることが判った。

【0132】(実施例3) 図12に示す光起電力素子(pin型太陽電池)を作製した。この光起電力素子は、基板側から受光するタイプの素子であり、概ね、基板1210、pin接合層1211、裏面反射層1203からなる。

【0133】基板1210は、ガラス板からなる透明な支持体1202、SnO<sub>2</sub>などからなる透明導電層12

08から構成される。

【0134】pin接合層1211は、 $\mu c-Si:H:B$ 薄膜からなるp層1207、本発明の光導電性薄膜からなるi層1206、 $\mu c-Si:H:P$ 薄膜からなるn層1205から構成される。

【0135】 $SnO_2$ などからなる透明導電層1208は、スパッタリング法で形成され、表面をテクスチャー構造としたものを用いた。pin接合層は、実施例2と同様な方法で形成し、i層の形成条件は実施例1と同じ

とした。その際の形成条件を表3に示す。

【0136】また、銀からなる裏面反射層1203は、EB蒸着法で形成した。実施例1と同様な方法で太陽電池特性を測定し、その結果は表3に示した。

【0137】以上のように、実施例3の光起電力素子は優れた特性を有していることが分かった。

【0138】

【表3】

		流量				電源A		電極Aと基板との距離 (mm)	電源B		圧力 (Torr)	温度 (°C)	膜厚 (nm)	$V_{oc}$ (mV/cm <sup>2</sup> )	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	変換効率 (%)
		SiH <sub>4</sub> (sccm)	H <sub>2</sub> (sccm)	PH <sub>3</sub> (sccm)	BF <sub>3</sub> (sccm)	周波数 (MHz)	電力 (W)		周波数 (MHz)	電力 (W)						
実施例3	p層	0.5	100	0	0.2	-	-	-	13.56	5	0.5	250	5	0.485	25.2	8.07
	i層	60	2000	0	0	100	200	40	13.56	5	0.2	250	1050			
	n層	0.5	80	0.1	0	-	-	-	13.56	30	0.5	150	10			

【0139】(実施例4)表4の条件で、ガラス基板と単結晶シリコン基板上に本発明の光導電性薄膜を形成し、吸収測定、CPM測定、赤外吸収測定を行い、アーバックエネルギー( $E_b$ )、 $\eta\mu\tau$ 積、水素含有量を計測した。その結果を表4に示す。その後、ソーラーシミュレーター(AM1.5, 100mW/cm<sup>2</sup>)のもとに500時間放置し、再び $\eta\mu\tau$ 積を計測したところ、

ほとんど劣化しないことが分かった。なお、断面TEM像の観察により実施例4a、実施例4b、実施例4c、実施例4dの膜中には、柱状結晶粒が存在することが分かった。

【0140】

【表4】

	流量				電源A		電極Aと基板との距離 (mm)	電源B		圧力 (Torr)	温度 (°C)	膜厚 (nm)	$E_b$ (meV)	$C_b/C_s$	$G_b/G_s$ (X)	$\eta\mu\tau$ (cm <sup>2</sup> /V)	光照射後 <sup>0</sup> $\eta\mu\tau$ (cm <sup>2</sup> /V)
	SiH <sub>4</sub> (sccm)	H <sub>2</sub> (sccm)	PH <sub>3</sub> (sccm)	BF <sub>3</sub> (sccm)	周波数 (MHz)	電力 (W)		周波数 (MHz)	電力 (W)								
実施例4a	80	2200	0	0	100	200	40	13.56	5	0.25	200	950	58	2.24	8.1	$2.5 \times 10^{-4}$	$2.8 \times 10^{-4}$
実施例4b	60	1300	0	0	100	300	100	13.56	5	0.25	200	960	48	0.4	2.3	$1.9 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-4}$
実施例4c	80	2400	0	0	100	200	40	13.56	5	0.15	200	950	45	2.21	7.7	$5.3 \times 10^{-4}$	$4.5 \times 10^{-4}$
実施例4d	80	2400	0	0	100	400	100	13.56	10	0.15	200	960	52	1.87	6.6	$4.3 \times 10^{-4}$	$4.1 \times 10^{-4}$

【0141】表4に示すように、実施例4a、実施例4c、実施例4dの光導電性薄膜は、実施例4bの光導電性薄膜に比べて、光照射のもとにおいても優れた特性を有していることが分かった。

【0142】(実施例5)柱状結晶粒を含有し、その長手方向が基板表面に対してほぼ垂直である光導電性薄膜を用いた太陽電池を作製した。実施例2においてi層形成条件を表5のようにする以外は、実施例2と同じ光起電力素子を作製した。太陽電池特性とアーバックエネルギー( $E_b$ )を計測した後、この光起電力素子の断面TEMの暗視野像を観察し、その結晶粒の形状と方向を調べた。

【0143】その結果、結晶粒の形状は柱状で、その長

手方向は基板表面に対してほぼ垂直で、基板法線との平均角度は4.2°であることが分かった。実施例2の光起電力素子のi層の結晶粒も同様に柱状結晶粒であり、その長手方向は基板に対してほぼ垂直方向であったが、基板法線との平均角度は8.2°であった。また、比較例2の光起電力素子では、i層の結晶粒の形状に特徴がないものであった。

【0144】以上のように、柱状結晶粒を含有し、その長手方向が基板表面に対してほぼ垂直である光導電性薄膜を有する光起電力素子は優れた太陽電池特性を有することが分かった。

【0145】

【表5】

	流量				電源A		電極Aと基板との距離 (mm)	電源B		圧力 (Torr)	温度 (°C)	膜厚 (nm)	1層の厚さ (nm)	基板法線との平均角度 (°)	$V_m$ (mV/cm <sup>2</sup> )	$J_m$ (mA/cm <sup>2</sup> )	変換効率 (%)
	SiH <sub>4</sub> (sccm)	H <sub>2</sub> (sccm)	PH <sub>3</sub> (sccm)	BF <sub>3</sub> (sccm)	周波数 (MHz)	電力 (W)		周波数 (MHz)	電力 (W)								
実施例5	60	2000	0	0	100	200	40	13.56	15	0.2	250	1050	47	4.2	0.491	28.1	8.35

【0146】(実施例6)微結晶シリコンの体積率Rが $R > 0.5$ である本発明の光導電性薄膜を用いた光起電力素子を作製した。実施例2においてi層形成条件を表6のようにする以外は、実施例2と同じ光起電力素子を作製した。

【0147】作製した素子の太陽電池特性とCPMを測定し、さらにラマン散乱スペクトルを測定してその体積率を計測した。その結果を表6に示す。さらにこの光起

電力素子にAM1.5、100mW/cm<sup>2</sup>の光を500時間連続照射した後、再び太陽電池特性を測定した。その結果を表6に示す。なお、断面TEM像の観察により、実施例6a、実施例6bのi層には柱状結晶粒が存在することが分かった。

【0148】

【表6】

	流量				電源A		電極Aと基板との距離 (mm)	電源B		圧力 (Torr)	温度 (°C)	膜厚 (nm)	1層の厚さ (nm)	体積率 R	AM1.5 100mW/cm <sup>2</sup> 500h 照射後			
	SiH <sub>4</sub> (sccm)	H <sub>2</sub> (sccm)	PH <sub>3</sub> (sccm)	BF <sub>3</sub> (sccm)	周波数 (MHz)	電力 (W)		周波数 (MHz)	電力 (W)						$V_m$ (mV/cm <sup>2</sup> )	$J_m$ (mA/cm <sup>2</sup> )	変換効率 (%)	変換効率変化率
実施例6a	80	2500	0	0	300	200	40	13.56	10	0.2	250	930	55	0.81	0.482	25.2	8.16	0.984
実施例6b	60	2000	0	0	100	200	40	13.56	5	0.2	250	1050	56	0.52	0.481	25.3	8.03	0.988
比較例3a	80	2500	0	0	300	300	100	13.56	15	0.2	180	940	63	0.46	0.457	22.7	5.45	0.864
比較例3b	80	2000	0	0	300	200	40	13.56	20	0.25	420	960	77	0.41	0.443	23.6	5.77	0.884

【0149】(比較例3)表6に示す形成条件でi層を形成する以外は、実施例2と同様な光起電力素子を作製し、実施例6と同様な測定を行った。その結果を表6に示す。

【0150】以上のように、結晶粒の体積率Rが $R \geq 0.5$ である実施例6a、実施例6bの光起電力素子は、比較例3a、比較例3bに比べて、強い光の連続照射を施しても太陽電池特性の低下がほとんどないことが分かった。

【0151】(実施例7)図13に示す断面構造の光起電力素子(太陽電池)を作製した。この光起電力素子は、基板1310上に、裏面反射層1303、光起電力を発生するp<sup>+</sup>p<sup>-</sup>n<sup>+</sup>接合層1311、および透明導電層1308を順次含んでいる。

【0152】基板1310、裏面反射層1303は、実施例3と同じものを使用した。p<sup>+</sup>層1307は実施例3のp層と同じ条件、n<sup>+</sup>層1305は実施例4のn層と同じ条件で作製した。さらに、p<sup>-</sup>層1306は実施例3のi層形成条件に加えて弗化ホウ素(BF<sub>3</sub>)を0.6sccm流して形成した。

【0153】太陽電池特性を測定したところ、実施例3と同様、優れた特性を有していることが分かった。またp<sup>-</sup>層の単膜をガラス基板上に形成し、さらに前記p<sup>-</sup>層の上に楕形電極を形成してCPM測定と導電率の活性化エネルギーを測定したところ、アーバックエネルギー( $E_b$ )は55(meV)であった。

【0154】また、活性化エネルギーが0.42eVで

あり、導電率はp<sup>-</sup>型であることが分かった。さらに、この光起電力素子にAM1.5(100mW/cm<sup>2</sup>)の光を500時間連続照射した後、再び太陽電池特性を測定したが、太陽電池特性はほとんど変化していなかった。なお、断面TEM像の観察により実施例7のp<sup>-</sup>層には柱状結晶粒が存在することが分かった。

【0155】(実施例8)実施例7におけるp<sup>-</sup>層1306をn<sup>-</sup>層とした以外は同じ構造の光起電力素子を作製した。該n<sup>-</sup>層は、実施例3のi層形成条件に加えてホスフィン(PH<sub>3</sub>)を0.3sccm流して形成した。

【0156】太陽電池特性を測定したところ、実施例3と同様、優れた特性を有していることが分かった。またn<sup>-</sup>層の単膜をガラス基板上に形成し、さらにn<sup>-</sup>層の上に楕形電極を形成してCPM測定と導電率の活性化エネルギーを測定したところ、アーバックエネルギー( $E_b$ )は54(meV)であった。また、活性化エネルギーが0.39(eV)であり、導電率がn<sup>-</sup>型であることが分かった。さらに、この光起電力素子にAM1.5(100mW/cm<sup>2</sup>)の光を500時間連続照射した後、再び太陽電池特性を測定したが、太陽電池特性はほとんど変化しなかった。なお、断面TEM像の観察により、実施例8のn<sup>-</sup>層には柱状結晶粒が存在することが分かった。

【0157】(実施例9)pin接合層と透明導電層の間に、別のpin接合層Aを形成し、pin接合層Aを構成するi層Aは水素を含有する非晶質シリコンからな

る本発明の光起電力素子を作製した。その構成を図14に示す。

【0158】図14において、基板1410とpin接合層1411は、実施例2と同様な層で構成されている。すなわち、基板1410は、支持体1402、裏面反射層1403、および裏面透明導電層1404によって構成され、具体的には、5cm×5cm、厚さ1mmのステンレス鋼板の支持体上に、厚さ600nmの銀薄膜を温度300℃においてスパッタリング法で形成し、その上に厚さ2500nmの酸化亜鉛(ZnO)を300℃において形成したものを用いた。この基板の表面粗さRaは、0.18μmであった。

【0159】pin接合層は、n<sub>1</sub>層1405a、n<sub>2</sub>層1405b、i層1406、p層1407によって構成されている。なお、n<sub>1</sub>層1405aとn<sub>2</sub>層1405bの導電型はn型である。具体的には、n<sub>1</sub>層1405aはa-Si:H:P薄膜、n<sub>2</sub>層1405bはμc-Si:H薄膜、i層1406は本発明の光導電性薄膜、p層1407はμc-Si:H:B薄膜で形成されている。

【0160】pin接合層1411と透明導電層1408の間に形成されるpin接合層A1421は、非晶質シリコン薄膜(a-Si:H:P)からなるn層A1425、非晶質シリコン薄膜(a-Si:H)からなるi

層A1426、微結晶シリコン薄膜(μc-Si:H:B)からなるp層Aの積層1427によって構成されている。

【0161】各層の形成条件、太陽電池特性測定を行った結果を表7に示す。その後、120℃の空气中雰囲気150時間放置し、その後室温にもどして太陽電池特性を測定した。その結果も表7に併記した。その結果、本発明の光起電力素子は、耐熱性において優れていることが分かった。CPM測定は、i層の形成条件で作製した単膜に櫛形電極を蒸着して行った。断面TEM像の観察により、実施例9のi層には柱状結晶粒が存在することが分かった。

【0162】また、光起電力素子の温度を25℃から90℃まで変化させて変換効率を測定し、変換効率の温度特性を計測した。その結果、実施例9の光起電力素子の変換効率の温度特性は、-0.035%/℃であった。一方、実施例2の光起電力素子の変換効率の温度特性は-0.046%/℃、比較例2の光起電力素子の変換効率の温度特性は-0.052%/℃であることから実施例9の光起電力素子の変換効率の温度特性は実施例2及び比較例2によるものよりもかなり改善されていることが分かった。

【0163】

【表7】

		流量				電源A		電極Aと基板との距離(mm)	電源B		圧力(Torr)	温度(℃)	膜厚(nm)	i層aSi(μeV)	V <sub>oc</sub> (mV/cm <sup>2</sup> )	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	変換効率(%)	耐熱試験後の変換効率(%)
		SiH <sub>4</sub> (sccm)	H <sub>2</sub> (sccm)	PH <sub>3</sub> (sccm)	BF <sub>3</sub> (sccm)	周波数(MHz)	電力(W)		周波数(MHz)	電力(W)								
実施例9	n <sub>1</sub> 層	4	50	0.01	0	-	-	-	13.56	5	1	250	10	52	1.408	12.6	12.7	12.6
	n <sub>2</sub> 層	0.5	80	0.1	0	-	-	-	13.56	30	0.5	250	10					
	i層	60	2400	0	0	100	200	40	-	-	0.2	250	1180					
	p層	0.5	100	0	0.2	-	-	-	13.56	5	0.5	200	5					
	n層A	4	50	0.01	0	-	-	-	13.56	5	1	225	10					
	i層A	4	50	0	0	-	-	-	13.56	3	1.2	225	360					
	p層A	0.5	100	0	0.2	-	-	-	13.56	5	0.5	150	5					
比較例4	i層	60	1200	0	0	100	400	40	13.56	5	0.2	250	1150	75	1.363	11.8	11.2	10.1

【0164】(比較例4)i層を表7に示す条件で形成し、さらに透明導電層1408はEB蒸着法で形成する以外は実施例9と同じとした。同様な測定を行ない、その結果を表7に併記した。

【0165】以上のように、実施例9の光起電力素子は、比較例4に比べて、太陽電池特性と耐熱性が優れていることが分かった。

【0166】(実施例10)実施例9においてi層形成時に0.1sccmのホスフィンガスを流す以外は、実施例9と同じ条件で層形成を行った。この層の膜中には、断面TEM像の観察により柱状結晶粒が存在することが分かった。さらに、同様な測定と耐熱性試験を行ったところ、実施例9と同様に、優れた太陽電池特性と耐

熱性を有していることが分かった。

【0167】(実施例11)裏面透明導電層の表面粗さが0.35μmである光起電力素子を作製した。裏面透明導電層の膜厚を4000nm、形成温度を350℃にする以外は、実施例2と同じ光起電力素子を作製した。

【0168】太陽電池特性を測定したところ、実施例2の光起電力素子に対して短絡光電流が1.036倍、変換効率は1.056倍になり、優れた太陽電池特性を有していることが分かった。

【0169】(実施例12)裏面反射層として、300℃においてDCマグネトロンスパッタリング法で形成した銅マグネシウム(Cu<sub>2</sub>Mg)を用いた光起電力素子を作製した。銀の代わりに上記の銅マグネシウムを用い

る以外は、実施例2と同じ層形成条件で光起電力素子を作製した。この素子の太陽電池特性を測定した後に、集電電極に逆バイアス-1Vを印加したまま、高温85℃、高湿85%の環境に150時間放置しておき、常温環境に戻して太陽電池特性を測定したところ、特性の低下はほとんど見られなかった。

【0170】(実施例13) 実施例9の光起電力素子のi層Aを形成する際、メタンガス( $\text{CH}_4$ )を3sccm流す以外は、実施例9のと同じ構成と条件の光起電力素子を作製した。

【0171】その結果、この光起電力素子の最適動作電圧は実施例9の光起電力素子の1.05倍、最適動作電流は0.91倍であった。変換効率は0.96倍となったが、光起電力素子を直列化してモジュールにした場合、動作電流を低減できた分、櫛形電極を細くすることができた。また透明導電層のシート抵抗による電力ロスを低減することができた。

【0172】以上のようにして、実施例13の光起電力素子は、モジュール効率を向上させることができた。

【0173】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の光導電性薄膜は、光導電性が優れ、光劣化がほとんどない。また、本発明の光導電性薄膜を使用した光起電力素子は、開放電圧、短絡光電流、光電変換効率が優れ、光劣化がほとんどない。さらに、本発明によるタンデム型光起電力素子でも、開放電圧、短絡光電流、光電変換効率が優れ、光劣化がほとんどなく、また耐熱性および温度特性が優れている。そして、ゲルマンのような高価なガスを使用しなくてもよいので、光起電力素子の低コスト化を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光導電性薄膜の形成状態の一例を示す断面図である。

【図2】フォトンエネルギーと吸収係数の関係を示す説明図である。

【図3】アーバックエネルギー( $E_a$ )と $\eta\mu\tau$ 積の関係を示す説明図である。

【図4】 $C_1/C_2$ と $\eta\mu\tau$ 積の関係を示す説明図である。

【図5】 $C_1+C_2$ と $\eta\mu\tau$ 積の関係を示す説明図である。

【図6】結晶性粒子の長手方向と基板法線のなす角度と $\eta\mu\tau$ 積の関係を示す説明図である。

【図7】結晶性粒子の平均粒径と短絡光電流の関係を示す説明図である。

【図8】結晶性粒子の体積率と $\eta\mu\tau$ 積の関係を示す説明図である。

【図9】 $C_1$ と $\eta\mu\tau$ 積の関係を示す説明図である。

【図10】本発明の光導電性薄膜の製造に使用する装置の一例の概略図である。

【図11】本発明の光起電力素子の一例の断面構造を示す模式図である。

【図12】本発明の光起電力素子の一例の断面構造を示す模式図である。

【図13】本発明の光起電力素子の一例の断面構造を示す模式図である。

【図14】本発明の光起電力素子(タンデム型)の一例の断面構造を示す模式図である。

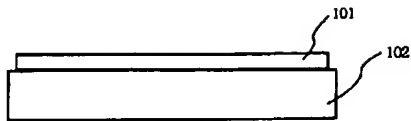
【符号の説明】

- 101 光導電性薄膜
- 102 基板
- 1002 ガス供給装置
- 1003 真空容器
- 1004 ヒーター
- 1005 基板
- 1006 電極A
- 1007 電源A
- 1008 電極B
- 1009 電源B
- 1010 コンダクタンスバルブ
- 1011 排気装置
- 1012 プラズマ
- 1013 圧力センサー
- 1102 支持体
- 1103 裏面反射層
- 1104 裏面透明導電層
- 1105a  $n_1$ 層
- 1105b  $n_2$ 層
- 1106 i層
- 1107 p層
- 1108 透明導電層
- 1109 集電電極
- 1110 基板
- 1111 pin接合層
- 1202 支持体
- 1203 裏面反射層
- 1205 n層
- 1206 i層
- 1207 p層
- 1208 透明導電層
- 1210 基板
- 1211 pin接合層
- 1302 支持体
- 1303 裏面反射層
- 1305  $n^+$ 層
- 1306  $p^-$ 層
- 1307  $p^+$ 層
- 1308 透明導電層
- 1310 基板
- 1311  $p^+p^-n^+$ 接合層

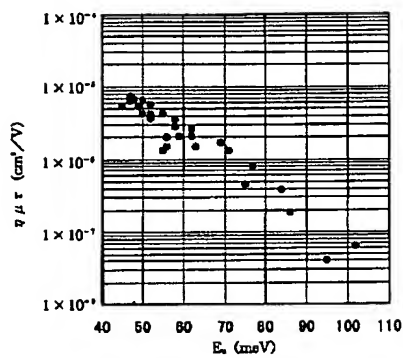
1402 支持体  
1403 裏面反射層  
1404 裏面透明導電層  
1405a  $n_1$ 層  
1405b  $n_2$ 層  
1406 i層  
1407 p層  
1408 透明導電層

1409 集電電極  
1410 基板  
1411 pin接合層  
1421 pin接合層A  
1425 n層A  
1426 i層A  
1427 p層A

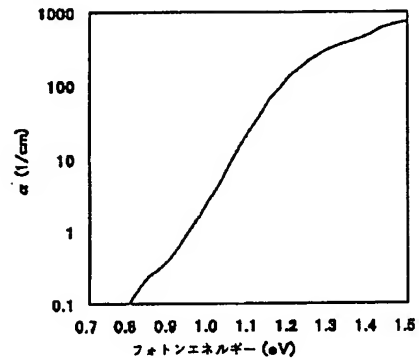
【図1】



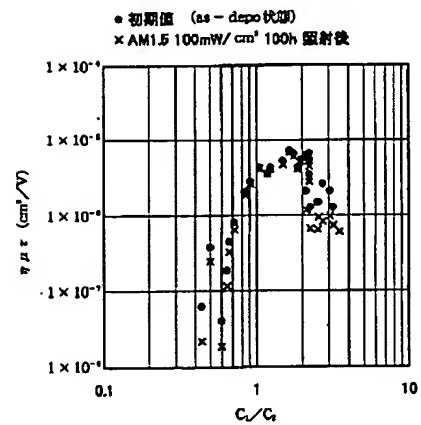
【図3】



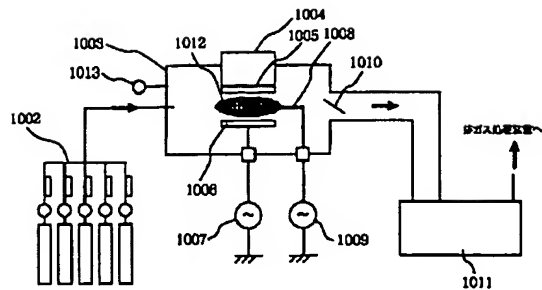
【図2】



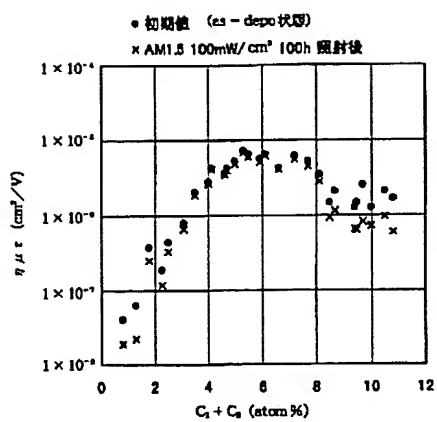
【図4】



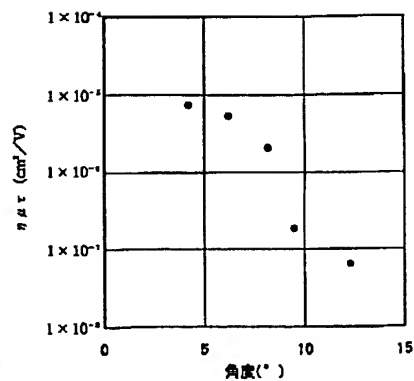
【図10】



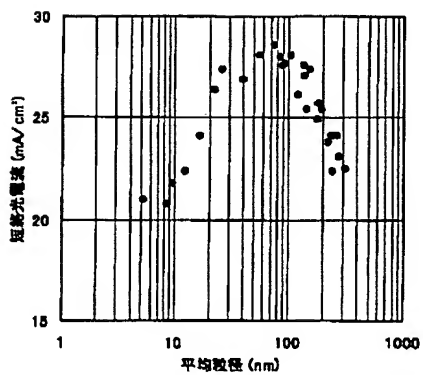
【図5】



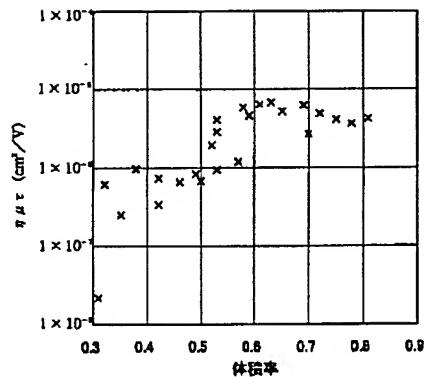
【図6】



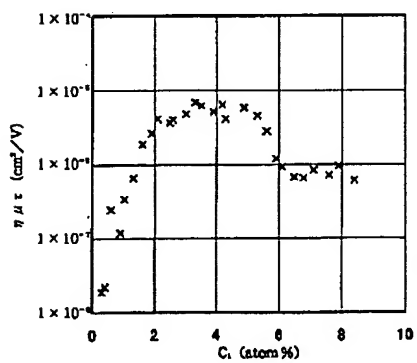
【図7】



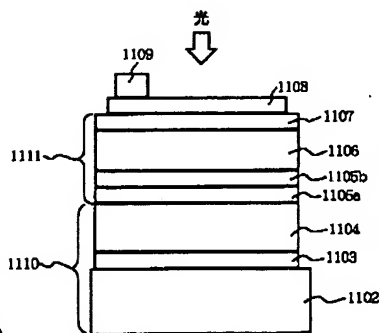
【図8】



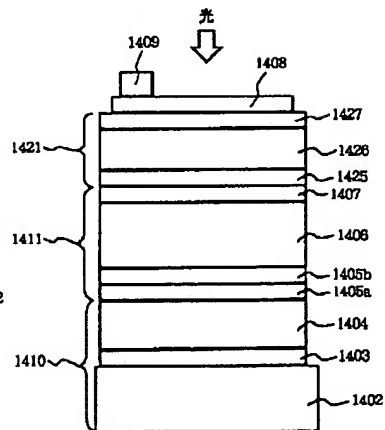
【図9】



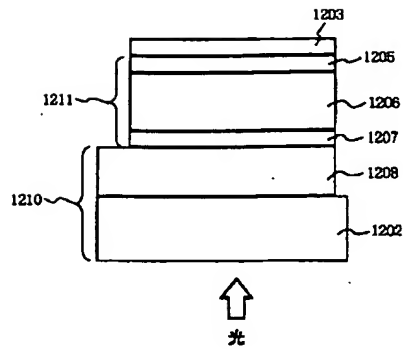
【図11】



【図14】



【図12】



【図13】

